

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tatsuya YASUNAGA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: RUBBER BONDED BRASS COMPOSITE MATERIAL

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-055944	March 3, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 are submitted herewith
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Registration No. 24,618
C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月 3日
Date of Application:

出願番号 特願2003-055944
Application Number:

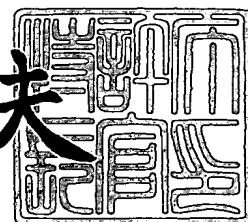
[ST. 10/C] : [JP2003-055944]

出願人 株式会社神戸製鋼所
Applicant(s):

2004年 1月 28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 30484
【提出日】 平成15年 3月 3日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 D07B 1/06
【発明の名称】 ゴム接着プラス複合体
【請求項の数】 4
【発明者】
【住所又は居所】 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所
 神戸総合技術研究所内
【氏名】 安永 龍哉
【発明者】
【住所又は居所】 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所
 神戸総合技術研究所内
【氏名】 中山 武典
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸
 製鋼所 高砂製作所内
【氏名】 三田村 久
【特許出願人】
【識別番号】 000001199
【氏名又は名称】 株式会社神戸製鋼所
【代理人】
【識別番号】 100067828
【弁理士】
【氏名又は名称】 小谷 悅司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0216719

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム接着プラス複合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面にプラスめっきが施されたプラスめっき材料またはプラス材の表面にゴムを加硫接着した複合体であって、加硫前に予熱処理をすることにより、プラスとゴムの接着界面に、針状のCu-S系反応物を形成させたことを特徴とするゴム接着プラス複合体。

【請求項2】 前記プラスとゴムの接着界面を透過型電子顕微鏡で断面観察したときに、長さLが10nm以上であり、且つ該長さLと幅Wとの比(L/W)が5以上の針状のCu-S系反応物が、接着界面断面長さ1μm当たりに1~50本存在するものである請求項1に記載のゴム接着プラス複合体。

【請求項3】 前記プラスめっき材料がタイヤ用スチールコードまたはビードワイヤである請求項1または2に記載のゴム接着プラス複合体。

【請求項4】 複合体がタイヤである請求項3に記載のゴム接着プラス複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラスめっき材料またはプラス材とゴムの接着複合体に関するものであり、例えばタイヤ、ホース、工業用ベルト等の補強用として用いられるスチール素線(スチールコード、ビードワイヤ等)等として用いられるプラスめっき材料の表面に、ゴムを接着させたゴム接着プラス複合体に関するものであり、殊にゴムとの接着性を優れたものとしたゴム接着プラス複合体に関するものである。尚、本発明の複合体では、ゴムを接着させる対象物として、プラスめっき材料やプラス材のいずれをも含むものであるが、以下ではプラスめっき材料を用いる場合を中心に説明を進める。

【0002】

【従来の技術】

上記のような各種用途においては、基材としての金属材料とゴムとの接着性を

良好にするという観点から、基材表面に湿式プラスめっきを施してプラスめっき材料とし、これとゴムとを加硫処理によって接合する技術が広く適用されている。こうした技術として、自動車用タイヤにおけるプラスめっき鋼線とゴムの接合が代表的な例である。

【0003】

上記プラスめっき鋼線は、伸線加工する前の線材表面にプラスめっき層を形成し、それを伸線することによって得られる。また、鋼線上のプラスめっき層は、線材にまず湿式の電気めっきで銅めっき層を形成した後、重ねて湿式の電気亜鉛めっき層を形成し、その後加熱して両金属を合金化することによってプラスめっき層とされるのが一般的である。

【0004】

上記のようなプラスめっき材料とゴムとの接合体（複合体）において、ゴムとの接着性が向上する原理は、プラスめっき層中に存在する銅（Cu）とゴム中に存在する硫黄（S）とで化学的結合反応（架橋反応）が進行することによるものである。従って、上記銅と硫黄の反応ができるだけ広い面積で達成することが接着性向上に必要不可欠である。

【0005】

近年では、リサイクルを図るとの観点から、トラックやバス等に用いられる大型のタイヤでは、第一次寿命の後、タイヤトレッド部の張り替えによって（リトレッド）、第二次、更には第三次まで使用されることが多くなり、タイヤの長寿命化、使用時におけるスチールコードとゴムとの接着性（経時接着性）の長期安定化が、ますます望まれる状況になっている。

【0006】

ゴムとの接着性を改善する技術として、これまでにも様々提案されており、例えば伸線時の湿式潤滑油に起因したプラスめっき表面に付着した有機化合物を、機械的な研磨やアルカリ性溶液による洗浄によって除去し、プラスめっき表面に露出する金属の割合を増大させることによってゴムとプラスめっき材料との接着性を向上させる技術が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。

【0007】

しかしながら、タイヤをリトレッドしながら長期に使用する場合には、加硫接合直後の接着性（以下、「初期接着性」と呼ぶ）が高いことは勿論のこと、非常に強い接着強度が長期間に亘って維持される必要があり（経時接着性）、上記のような技術をもってしても、近年の要求に十分に応える程度の接着強度を得ることは困難な状況である。

【0008】

【特許文献1】

特開2001-131885号公報、特許請求の範囲等

【特許文献2】

特開2001-234371号公報、特許請求の範囲等

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、加硫接着時における初期密着性と共に、時間の経過に伴う経時接着性をも良好にしたゴム接着プラス複合体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成し得た本発明のゴム接着プラス複合体とは、基材表面にプラスめっきが施されたプラスめっき材料またはプラス材の表面にゴムを加硫接着した複合体であって、加硫前に予熱処理を施すことにより、プラスとゴムの接着界面に、針状のCu-S系反応物を形成させた点に要旨を有するものである。

【0011】

本発明のゴム接着プラス複合体においては、前記プラスとゴムの接着界面を透過型電子顕微鏡（TEM）で断面観察したときに、長さLが10nm以上であり、且つ該長さLと幅Wとの比（L/W）が5以上の針状のCu-S系反応物が、接着界面断面長さ1μm当たりに1～50本存在するものであることが好ましい。

【0012】

上記複合体で用いるプラスめっき材料としては、タイヤ用スチールコードまた

はビードワイヤが代表的なものとして挙げられる。また本発明の複合体は、ゴムとの接着性に優れたものとなり、こうした複合体は例えばタイヤとして適用した場合には、良好な接着性を維持しつつ長期に亘って安定して使用できるものとなる。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、プラスめっきとゴムとの接着性（初期接着性および経時接着性）を向上させる手段について様々な角度から検討した。その結果、プラスめっきとゴムの界面に形成されるCuとSを含む反応生成物（Cu-S系反応物）を適切な形態に制御してやれば、プラスめっきとゴムとの優れた接着性が達成できることが判明した。即ち、未加硫のグリーンタイヤの段階で80～120℃程度の予熱工程を施してから加硫処理を行えば、プラスめっきとゴムとの界面に針状のCu-S系反応物が形成され、この反応物の存在によってゴム接着性が格段に向上し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0014】

本発明のゴム接着プラスめっき複合体においては、針状のCu-S系反応物は、前記プラスめっきとゴムの接着界面をTEMで断面観察したときに、その長さLが10nm以上であり、且つ該長さLと幅Wとの比（L/W）が5以上のものが、接着界面断面長さ1μm当たりに1～50本存在するものであることが好ましい。

【0015】

ゴム接着性に寄与する針状Cu-S系反応物の形態について説明する。図1は、Cu-S系反応物の各種形態を模式的に示した説明図である。図1(a)に示したCu-S系反応物は、長さLが12nm（即ち、10nm以上）であり、該長さLと幅Wとの比（L/W:アスペクト比）が6（即ち、5以上）のものである。これに対して、図1(b)のものは、長さLと幅Wとの比（L/W）は6であるが、長さLが8nm（即ち、10nm未満）のものを示している。また図1(c)のものは、長さLが12nmで10nm以上であるが、長さLと幅Wとの比（L/W）が3（即ち、5未満）のものを示している。

【0016】

本発明では、上記図1（a）に示した形態の針状Cu-S系反応物がゴム接着性に寄与するものとしてカウントの対象とするものであり、図1（b），（c）に示した形態のものでは、ゴム接着性向上に寄与しないので、針状のCu-S反応物としてカウントの対象としない。

【0017】

図2は、針状Cu-S系反応物のカウント方法を説明するための概略図であるが、プラスめっきとゴムの接着界面を透過型電子顕微鏡観察で断面観察（プラスめっき面に対する直角断面視野観察）したときに存在するCu-S系反応物のうち、上記図1（a）に示した形態（即ち、長さLが10nm以上で且つL/Wが5以上のもの）のものの本数（界面長さ1μm当たりの本数）をカウントする（図2では7本）。

【0018】

そして上記図1（a）に示したような針状Cu-S系反応物は、界面長さ1μm当たり1本以上存在することによって優れたゴム密着性が発揮されることになるが、より好ましくは2本以上、更に好ましくは3本以上存在させるのが良い。

【0019】

一方、上記のような針状Cu-S系反応物は密集し過ぎた状態となると、反応物の弾塑性変形能が低下して、結果的にCu-S系反応物が塊状になったのと同じ状態になり、ゴム接着性が低下することになる。こうした観点から、針状Cu-S系反応物の存在本数は、前記接着界面1μm当たりで50本以下とすることが好ましく、より好ましくは40本以下、更に好ましくは30本以下とするのが有効である。

【0020】

上記のような適切な形態【図1（a）】の針状Cu-S系反応物を適切な密度で得る方法としては、加硫処理に先立ち予熱処理を行うことが有効であるが、その条件（温度および時間）は適切に制御してやる必要がある。予熱温度は80～120℃程度が適当であり、その温度に応じて処理時間を適当に調整する必要がある。この予熱温度が80℃よりも低くなると針状反応層が形成されない。また

120℃よりも高くなると、予熱のうちから加硫が始まってしまい、針状Cu-S系反応物が形成されにくくなる。例えば、予熱を100℃に設定したときには、10分程度の処理時間が適切である（後記実施例表1のNo. 10）。但し、ゴムコンパウンドの成分や組成によってこの最適条件は変化するものである。本発明の複合体では、界面における最適形態を達成することが重要であり、そのための条件は各条件によって適切に設定する必要がある。

【0021】

図3は、加硫前に100℃で10分間予熱した後に160℃で15分加硫して作製したゴム接着プラスめっき複合体におけるプラスめっき／ゴム界面の断面TEM観察結果を示したものである。この図から明らかのように、Cu-S系反応物中に針状突起が観察されており、この針状突起もCu-S系反応物である。このような、針状のCu-S系反応物が所定量形成されることによって、優れたゴム密着性が発揮される。

【0022】

これは、Cu-S系反応物は、ゴムや金属と比較すると弾塑性変形しにくいので、塊状では破壊の起点となり易いが、針状に並んで分布することによって、反応層全体として或る程度弾塑性変形に追従できるようになるので、Cu-S系反応層全体の接着性が向上するものと考えられる。

【0023】

図4は、加硫前に100℃で20分間予熱した後に160℃で15分加硫して作製したゴム接着プラスめっき複合体におけるプラスめっき／ゴム界面の断面TEM観察結果を示したものである。予熱時間が10分の場合に比べて、針状突起の本数が非常に多くなるが、この場合には、接着性、耐久性が劣化することになる（後記実施例表1のNo. 11）。これは、針状のCu-S系反応物が密集し過ぎて反応物の弾塑性変形が劣化し、その結果としてCu-S系反応物が塊状になった場合と同等になるためである。

【0024】

一方、予熱処理を行わないで160℃で15分程度加硫すると、プラスめっきと生ゴムとが接合し、界面にCu-S系反応層が形成される。このようにして作

製したゴム接着プラスめっき複合体におけるプラスめっき／ゴム界面の断面TEM観察結果を、図5に示す。この複合体は、予熱処理を行わない場合のものであるが、プラスめっきとゴムの間に雲状のCu-S系反応層が観察され、この反応層の主な成分はCu-S系化合物となっている。このCu-S系反応層の存在によって、プラスめっきとゴムとの接着性が確保されているのであるが、針状Cu-S系反応物が存在しないので、そのゴム接着性は不十分なものとなる（後記実施例表1のNo. 1）。

【0025】

上記のように加硫前の予熱処理により針状のCu-S系反応物の存在形態を制御することによって、プラスめっきとゴムとの接着強度が良好なゴム／プラスめっき複合体が得られるのであるが、こうした複合体の代表例として、ゴム補強用のスチールコードやビードワイヤ等を接着（埋設）したタイヤが挙げられる。

【0026】

本発明のプラスめっき材料で適用できる被接合材（基材）としては、上記ゴム補強用のスチールコードやビードワイヤ等の鋼線（撚線若しくはモノフィラメント）が代表的なものとして挙げられるが、プラスめっき層がその表面に接着性良く接合できるものであればこれに限らず、例えば鋼材、アルミ材、銅材、チタン材等にも適用することができ、いずれに適用しても上記効果が有効に發揮されるものである。また、プラスめっき材料の代わりに、プラス材を用いても本発明の効果が有効に発揮される。

【0027】

尚、本発明のプラスめっき材料において形成されるプラスめっきの組成は、銅：50～90質量%、亜鉛：50～10質量%程度の一般的なものを用いればよいが、スチールコードに関しては、伸線性と接着性のバランスという観点からすれば、銅：60～70質量%、亜鉛：40～30%程度のものが好ましい。

【0028】

以下本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

【0029】

【実施例】

一般的なタイヤ用スチールコード（プラスめっき厚：約 $0.2\mu\text{m}$ ）を長さ20cmに切断した後、3本を撫り合わせ、ASTM D2229に基づいて、ゴム材に埋め込んで、100°Cで0分（予熱無し）～26分の予熱処理を施し、更に160°C×15分で加硫接着処理を行った。

【0030】

上記各処理を施した加硫接着処理材（複合体）について、加硫直後の初期密着性を調査すると共に、加硫した後湿潤環境下（75°C、95%RH）で72時間保持後の経時接着性を調査した。

【0031】

上記ASTM方式に準じた引抜き試験は、スチール素線とゴムとの接着性を評価するための標準テストとして知られている。この引抜き試験においては、鋼線を引抜いたときの引抜き力や、鋼線表面におけるゴムの付着状態によってゴム接着性を評価するものである。本実施例では、性能の判定に引抜き力を用い、予熱無しのもの（後記表1のNo. 1）における値を100%としたときの比率で評価した。

【0032】

また、引抜試験と同等のサンプルについて、TEMによって接着剤全部の接着界面の断面を観察し、Cu-S系反応物の形態を調査し、前記図1、2で示した規定に従って、接着界面長さ $1\mu\text{m}$ 当たりに存在する針状のCu-S系反応物の本数をカウントした。このとき、TEM観察は、一つの予熱サンプルについて10個所行い、10視野におけるカウント数の平均値をそのサンプルの針状Cu-S系反応物の本数とした。これらの測定結果を、各予熱時間と共に一括して下記表1に示す。

【0033】

【表1】

No.	予熱時間 (分)	接着界面長さ1μm当たりの針状 のCu-S系反応物の本数(本)	初期接着性 (%)	経時接着性 (%)
1	0(無し)	無し	100	100
2	2	0.2	101	103
3	4	1.2	120	122
4	6	2.1	131	130
5	8	3.5	142	141
6	10	5.2	150	150
7	12	15.5	153	151
8	14	22.5	140	142
9	16	32.2	133	131
10	18	45.5	121	120
11	20	53.2	101	99
12	22	64.5	98	100
13	24	72.2	97	98
14	26	80.5	98	99

【0034】

この結果から次の様に考察できる。針状のCu-S系反応物の数が1～50本（界面長さ1μm当たり）の範囲のものでは接着強度が120%以上、2～40本の範囲のものでは130%以上、3～30本のものでは140%以上に向上しており、優れたゴム接着性が発揮されていることが分かる。

【0035】

これに対して、針状のCu-S系反応物の本数が1本未満のもの（No.2）や50本を超えるもの（No.11～14）では、予熱無しのものと同等の接合強度若しくはそれ以下になっていることが分かる。

【0036】

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、ゴムとの初期接着性および経時接着性をも良好にしたゴム接着プラスめつき複合体が実現できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

Cu-S系反応物の各種形態を模式的に示した説明図である。

【図2】

針状Cu-S系反応物のカウント方法を説明するための概略図である。

【図3】

100°Cで10分間予熱した後160°Cで15分加硫して作製したゴム接着プラスめっき複合体におけるプラスめっき／ゴム界面を示す図面代用TEM写真である。

【図4】

100°Cで20分間予熱した後160°Cで15分加硫して作製したゴム接着プラスめっき複合体におけるプラスめっき／ゴム界面を示す図面代用TEM写真である。

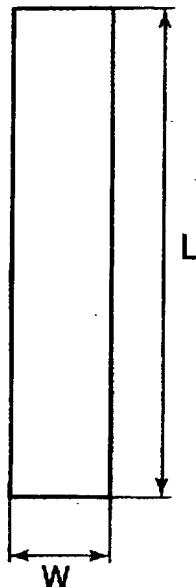
【図5】

予熱無しで160°Cで15分加硫して作製したゴム接着プラスめっき複合体におけるプラスめっき／ゴム界面を示す図面代用TEM写真である。

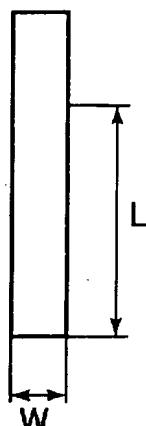
【書類名】 図面

【図1】

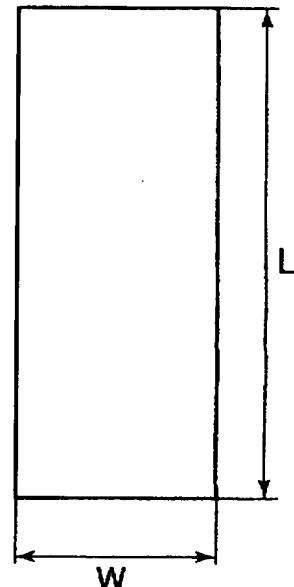
(a)



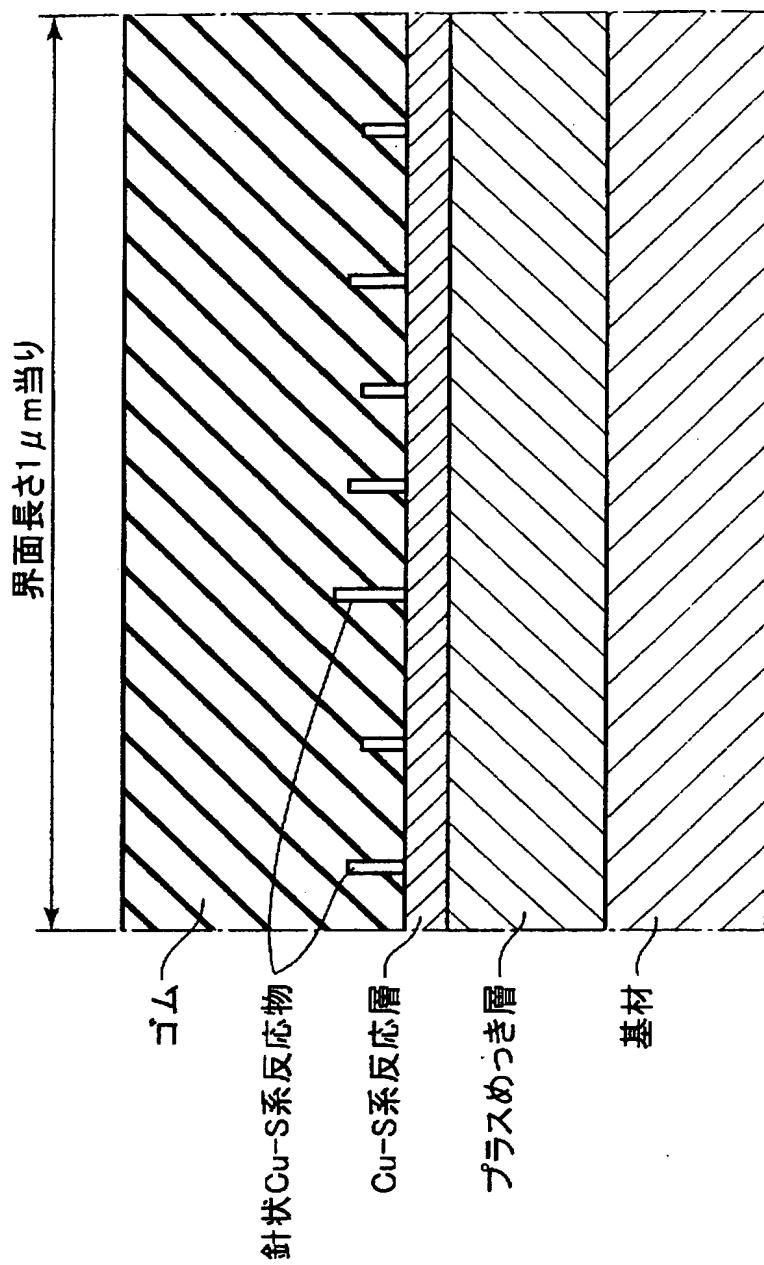
(b)



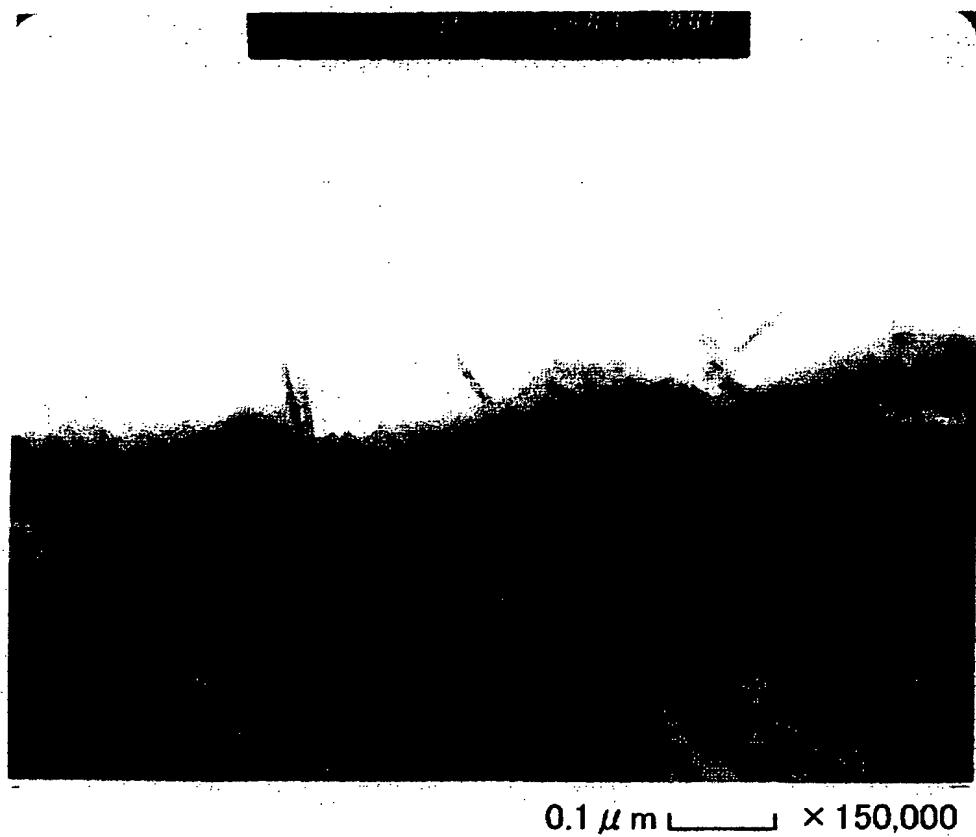
(c)

 $L=12\text{nm}$
 $L/W=6$ $L=8\text{nm}$
 $L/W=6$ $L=12\text{nm}$
 $L/W=3$ $(L \geq 10\text{nm} \text{以下})$ $(L/W \geq 5 \text{以下})$

【図2】



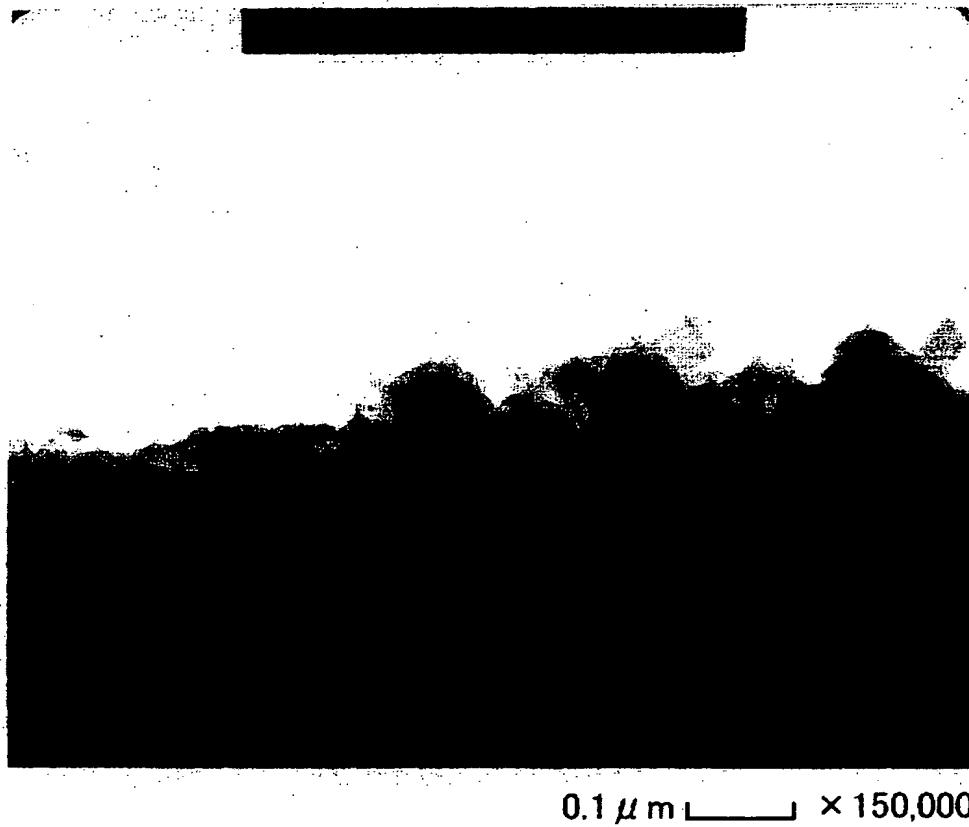
【図3】



【図4】



【図5】



BEST AVAILABLE COPY

出証特2004-3003578

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加硫接着時における初期密着性を良好に維持しつつ、時間の経過に伴う経時接着性をも良好にしたゴム接着プラス複合体を提供する。

【解決手段】 本発明のゴム接着プラス複合体は、基材表面にプラスめっきが施されたプラスめっき材料またはプラス材の表面にゴムを加硫接着した複合体であって、加硫前に予熱処理を施すことによりプラスとゴムの接着界面に、針状のCu-S系反応物を形成させたものである。

【選択図】 なし

特願 2003-055944

出願人履歴情報

識別番号 [000001199]

1. 変更年月日 2002年 3月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号
氏 名 株式会社神戸製鋼所